

Sitzung vom 24. Juni 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt

die Herren:

L. Bisschopinck, Dr. phil., Louvain,
G. Dittmar, Assistent, Hohenheim bei Stuttgart,
M. Kollaritá, Chemiker, Zürich.

Der Präsident macht die Mittheilung, dass die Section für Naturwissenschaften der „*Genootschap tot bevordering van Natuur-Genes- en Heel-Kunde*“ in Amsterdam Hr. Dr. J. Myers mit einer Bericht-Erstattung an die Gesellschaft betraut habe. Regelmässige Correspondenzen von der Hand des genannten Herrn würden daher künftig in den „Berichten“ erscheinen.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

- 1) *Annali della Stazione sperimentale agraria di Udina. 1871.*
 - 2) Berichte über die Thätigkeit des Offenbacher Vereins für Naturkunde in den Jahren 1869, 1870 u. 1871.
-

Mittheilungen.

143. A. Bannow und G. Krämer: Ueber die Rothfärbung des Bleiweiss.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hr. Krämer.)

Für die bekannte Erscheinung, dass bei der Bleiweissfabrikation nach dem holländischen Verfahren nicht selten ein mehr oder minder roth gefärbtes Produkt erhalten wird, sind bisher von verschiedenen Seiten die mannigfachen Ursachen angegeben, jedoch meist, ohne dass es möglich war, die experimentalen Beläge für die jedesmalige Ansicht beizubringen. Wir haben uns bei den unten zu beschreibenden Versuchen nach Kräften von allen vorgefassten Meinungen freizuhalten

gesucht und uns bemüht, die Frage wegen der Rothfärbung des Bleiweisses auf rein experimentalem Wege zu lösen. Es war also festzustellen, welcher Körper die Röthung erzeuge und woher dieselbe stamme, und es waren zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen: entweder die Färbung stammt aus einer Verunreinigung, welche mit dem Blei in das Bleiweiss gelangt, welche also in dem Blei bereits vorhanden war, oder aber, die rothe Beimischung entsteht erst bei der Bleiweissbildung selbst und ist mithin durch einen fehlerhaften Process bedingt.

Demgemäss war die praktische Lösung der Aufgabe in der Weise anzustreben, dass wir einerseits das fehlerhafte Bleiweiss einer genauen Untersuchung unterwarfen und andererseits verschiedene Bleisorten von genau bekannter Zusammensetzung unter abweichenden Bedingungen in Bleiweiss überführten.

Das für die Untersuchung vorhandene Material bestand in acht Sorten verschiedener Handelsbleie aus deutschen, englischen und belgischen Hütten; von jeder Sorte besaßen wir einen etwa 50 Kilogr. schweren Block. Es handelte sich zunächst darum, die Zusammensetzung dieser Bleie genau zu bestimmen und nicht nur auf die fremden, in den Bleierzen vorkommenden Metalle, sondern auch auf etwa vorhandene Metallofde Rücksicht zu nehmen.

Bei der Analyse verfahren wir nach dem von Hampe in der Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen *) empfohlenen Methode, welche im Wesentlichen mit der von Fresenius angegebenen zusammenfällt. Diese Methode besteht darin, dass man 200 Grm. des zerkleinerten Bleies in Salpetersäure löst, das Blei durch Schwefelsäure ausfällt und in der genügend concentrirten und vom Rest des Bleisulfats geschiedenen Mutterlauge die fremden Metalle bestimmt.

Wir haben dieser Methode nichts hinzuzufügen; nur in Bezug auf das Silber sind wir im Stande, einige neue Erfahrungen mitzutheilen.

Es gelang uns zunächst nicht, dasselbe in Lösung direct nachzuweisen; der Grund liegt wohl darin, dass das Chlorsilber in der grossen Menge des Bleisalzes nicht unlöslich ist. Die Abscheidung und Bestimmung dieses Metalles musste also auf dem Wege der Copellation vorgenommen werden. Durch eine kleine Modification bei der Auflösung ist es uns indessen gelungen, das Silber auch auf nassem Wege zu bestimmen. Angehend von der Thatsache, dass Silber, Kupfer und einige andere Metalle durch Blei regulinisch aus ihrer Lösung abgeschieden werden, versuchten wir mit Erfolg das Silber von der Hauptmasse des gelösten Bleies zu sondern. Wir übergossen unsere 200 Grm. Blei mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Säuremenge und erwärmten bis zur Sättigung der Säure, welche

*) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen, Jahrgang 1870. S. 195.

sich durch beginnende Gelbfärbung der Lösung in Folge der Bildung von Bleinitrit zu erkennen giebt. In dem nunmehr bleibenden Rückstand von etwa 5 — 10 Grm. fand sich die ganze Menge des Silbers concentrirt und konnte nach dem Auflösen in dem Rest der Salpetersäure und mässigem Verdünnen mit Wasser mittelst Bleichloridlösung gefällt werden. Die so erhaltenen Resultate schliessen sich den durch Cupellation gewonnenen recht gut an, wie folgende Uebersicht beweist:

Lauf. Nummer des Bleies.	Procentgehalt an Silber.	
	Durch Cupellation.	Durch Fällung.
1	0,0006	0,0007
2	0,00025	0,0003
3	0,00005	0,00006
4	0,00010	0,00010
5	0,00185	0,00200
6	0,00025	0,00020
7	0,00065	0,00060
8	0,00025	0,00030.

Im Laufe der Untersuchung trat die Nothwendigkeit an uns heran, die Analyse auf einen etwaigen Schwefelgehalt der Bleie auszu dehnen. Es sind so gut wie keine Methoden dazu bekannt, und erst nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir ein für unsere Zwecke anreichendes Verfahren, welches darin besteht, durch Chlorgas die Metalle in ihre Chloride und den Schwefel in Chlorschwefel überzuführen, die entwickelten Dämpfe in Wasser zu leiten und die durch Zersetzung des Chlorschwefels resultirende Schwefelsäure durch Chlorbarium zu fällen. Zu dem Ende wurden 100 Grm. Blei in Gestalt von etwa 1 Cm. dicken Stangen in ein 1 M. langes Verbrennungsrohr gebracht, welches in der Mitte mit einer Einschnürung und vorn mit einer erst aufwärts, dann hakenförmig abwärts gebogenen Spitze versehen war, die in einen dreikugligen Absorptionsapparat mit Wasser mündete. Die durch die Einschnürung gebildete hintere Abtheilung des Rohrs war zur Aufnahme des Bleies bestimmt, während das gebildete Chlorblei im geschmolzenen Zustande über die Einschnürung hinweg in den vorderen Theil fliessen konnte und so das Metall stets in einer für das Chlor zugänglichen Beschaffenheit liess; die hintere Abtheilung war mit einem mit gegläuhter Holzkohle gefüllten, kurzen Verbrennungsrohr und dieses mit einem constanten Apparat zur Erzeugung trocknen Chlors verbunden. Das Kohlerohr wurde während der Operation im Glühen erhalten, um die dem Chlorgase beigemengten Spuren von Luft ihres Sauerstoffs zu berauben, welcher möglicherweise das Schwefelblei direct zu Bleisulfat hätte oxydiren können.

Zu erwähnen ist noch, dass bei sämtlichen Verbindungen und Verschlüssen des Apparats der Kautschuk wegen seines Schwefelgehalts durchäus vermieden und nur gute Korkstöpsel angewandt wurden. Zur Ausführung der Analyse wurde, nachdem der ganze Apparat mit Chlorgas gefüllt war, das Blei nach und nach geschmolzen, wobei man Acht geben muss, das Brennungsrohr vorsichtig in eine solche Lage zu bringen, dass das Metall weder gegen den Kork, noch über die durch die Einschnürung gebildete Brücke fliesst, sondern nur eben gegen diese Brücke steht. Ist dies erreicht, so tritt bei etwas gesteigerter Temperatur eine mässige, sehr regelmässige Verbrennung des bis dahin vom Chlor kaum angegriffenen Bleies ein, das gebildete Chlorblei fliesst langsam über die Brücke und sammelt sich in der vorher anzuwärmenden ersten Abtheilung; die Verbrennung schreitet sehr ruhig fort, bis nur noch eine kleine Kugel, etwa 1—2 Grm. des Metalles übrig ist. Es ist meist ziemlich langwierig, auch diesen Rest zu verbrennen und wir zogen es daher vor, die Kugel nach der Reinigung von dem anhängenden Chlorblei zurückzuwägen, zumal da ihre Masse im Vergleich zur angewandten Substanz eine sehr unbedeutende ist. Falls man Sorge trägt, das Chlorblei im vorderen Theil der Röhre nur eben im Schmelzen zu halten und den Chlorstrom nicht zu sehr zu beschleunigen, findet sich in der Vorlage eine nur unbedeutende Menge Bleichlorid aufgelöst, welches ebensowenig wie die übergegangenen Chloride der fremden Metalle die Ausfällung der Schwefelsäure beeinträchtigt.

Nach den beschriebenen Methoden wurden nun aus unseren acht Bleisorten folgende Daten erhalten; 100 Theile Blei ergaben:

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Silber	0,00060	0,00027	0,00005	0,00010	0,00200	0,00022	0,00062	0,00025
Kupfer	0,00038	0,00013	0,00054	0,00062	0,00228	0,00058	0,00031	0,00062
Cadmium	—	—	0,00078	0,00147	Spur	—	0,00010	—
Wismuth	0,00486	—	—	—	0,00040	—	0,00010	—
Antimon	0,00268	0,00092	0,00133	0,00044	0,00173	0,00040	0,00186	0,00231
Eisen	0,00019	0,00119	0,00039	0,00035	0,00035	0,00023	0,00012	0,00027
Zink	0,00027	0,00005	0,00041	0,00028	0,00014	0,00023	0,00023	Spur
Nickel	Spur	—	—	—	Spur	—	—	—
Schwefel	Spur	—	0,00042	0,00191	0,00076	0,00160	0,00008	Spur

Wie man aus diesen Zahlen sieht, hatten wir es mit hinreichend verschiedenen Bleisorten zu thun, um erwarten zu können, dass möglicherweise diese Verschiedenheiten bei der Bildung des rothen Bleiweisses nicht ohne Einfluss seien. Die Frage, ob in der That, wie

dies mehrfach behauptet ist, die im Blei vorkommenden fremden Metalle diese Färbung verursachten, musste sich jedenfalls durch die Analyse von rothem Bleiweiss, sowie durch die Ueberführung so abweichender Bleisorten in Bleiweiss beantworten.

Die Untersuchung eines solchen rothen Bleiweisses zeigte nun, dass beim Auflösen desselben in kalter, stark verdünnter, von salpetriger Säure ganz freier Salpetersäure ein schwarzer Rückstand blieb, in welchem sich nach dem Auswaschen Silber, Blei und Schwefel mit Leichtigkeit nachweisen liessen. Eben diese Beobachtung veranlasste uns auch in dem damaligen Stadium der Untersuchung den Schwefelgehalt unserer Bleie festzustellen, da es nicht unwahrscheinlich war, dass die Rothfärbung von Schwefel in der Form von Bleioxysulfid herrühre. Die vollständige Analyse des fraglichen Bleiweisses, von dem 200 Grm. untersucht wurden, ergab nun folgende Zusammensetzung:

A) der in kalter Salpetersäure unlösliche Rückstand	} Silber	0,00210 pCt.	
		} Blei	0,00115 -
			Schwefel
B) die salpetersaure Lösung	} Silber	0,00045 pCt.	
		} Kupfer	0,00183 -
			Antimon
		} Eisen	0,00043 -
			Nickel
		Zink	0,00028 -

Der Gehalt an fremden Metallen war also auch hier kaum grösser, als z. B. in No. 5 der uns zu Gebote stehenden Handelableie. Um auch die Frage wegen der Schädlichkeit des Schwefels ganz zu erledigen, verschafften wir uns noch schwefelreicheres Blei, welches wir ebenfalls untersuchten und wie die übrigen Sorten in Bleiweiss verwandelten. Durch die Güte des Hrn. Eisenhuth in Mechnich gelangten wir in Besitz einer Reihe von Bleiprobe, wie sie im Verlauf des Zinkentailberungsverfahrens aus dem Werkblei gewonnen werden.

Es war nämlich:

- Werkblei, nachdem es behufs der Entsilberung eingeschmolzen ist.
- Dasselbe Blei, zum ersten Male mit Zink behandelt, nachdem die Zinksilberlegirung abgeschöpft ist.
- Zum zweiten Male mit Zink behandeltes Blei u. s. w. wie ad b.
- Zum dritten Male u. s. w. wie vorher.
- Das sub a benannte Blei, nachdem es in rothglühendem Zustande bei Abschluss der Luft 2 Stunden lang mit Wasserdampf behandelt worden.

f) Das sub *e* benannte Blei, nachdem es nochmals 1 Stunde beim Zutritt der Luft in rothglühendem Zustande mit Wasserdampf behandelt worden. (Fertiges Handelsblei.)

Da es uns lediglich um den Schwefelgehalt zu thun war, so wurden diese Proben nur auf diesen untersucht und zwar ergab *a* 0,0269 pCt. Schwefel, *b* zeigte noch eine deutliche Spur, während *e* bis *f* so geringe Mengen enthielten, dass aus 80—100 Grm. derselben nach dem Verbrennen in Chlor, das vorgelegte Wasser durch Chlorbarium selbst nach längerer Zeit kaum getrübt wurde.

Durch diese Analysen hatten wir auch Anhaltspunkte genug gewonnen, um hoffen zu können, bei der Ueberführung der uns zu Gebote stehenden Bleisorten No. 1 bis 8 in Bleiweiss nachzuweisen, ob fremde Metalle und bei derjenigen der Bleie *a* und *b*, ob Schwefel die Röthung bedinge; waren fremde Metalle die Ursache, so mussten besonders die Nummern 5, 7 und allenfalls 1 Neigung zur Rothfärbung zeigen, war es der Schwefel, so musste man seine Aufmerksamkeit auf die sonst sehr reinen Nummern 3, 4 und 6, sowie auf *a* und *b* lenken. Ebenso wichtig schien es uns bei Anstellung der nun folgenden praktischen Versuche auf den Einfluss der verschiedenen Essige, auf denjenigen der Töpfe sowie auf die Wirkung des etwa von aussen her, aus dem Material der Bleibeete, hinzutretenden Schwefelwasserstoffs Rücksicht zu nehmen. Unsere Versuche sollten also auf folgende Fragen Antwort geben:

I) Bedingt der grössere oder geringere Gehalt an fremden Metallen die Rothfärbung des Bleiweisses und welchen Metallen ist die Wirkung zuzuschreiben?

II) Ist der Schwefelgehalt des Bleiweisses durch Erzeugung von Bleioxydsulfid das färbende Princip und woher kommt derselbe? Sind es die geringen Mengen aus dem metallischen Blei oder gelangt aus dem Material der Bleibeete Schwefel in das Bleiweiss?

III) Haben die verschiedenen Essige irgend welchen Einfluss auf die Färbung des Bleiweisses?

IV) Ist es einem mangelhaften Process zuzuschreiben, wenn Rothfärbung des Bleiweisses eintritt?

Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir nun im Laufe von etwa 7 Monaten eine Reihe von Versuchen angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen führten. Die zu prüfenden Bleie wurden jedes für sich in einem eisernen Grapen geschmolzen und mittelst einer Füllkelle mit breiter Schnauze auf eine eiserne schiefe Ebene übertragen. Es gelang so in verhältnissmässig kurzer Zeit aus jeder Bleisorte eine Anzahl gleichmässig dicker, etwa 1 Kilogr. schwerer Platten zu gewinnen, welche wohl gesondert zu den einzelnen Versuchen zurückgestellt wurden. Die zunächst angewandten Töpfe waren nach einem englischen Muster angefertigt, innen bis zur Hälfte glazirt,

waren ganz unglasirt; der untere Theil war etwas eingeschnürt und fasste etwa 750 C.-C. Wasser. Zur Anlage der Bleibeete liessen wir an der Westseite unseres Laboratoriums von Mauerwerk drei vorn offene, oben mit einem leichten Dach überbaute Räume von je 1 C.-M. Inhalt aufführen. Zum Einbetten der Töpfe entnahmen wir aus einer nahen Fabrik frische Gerberlohe. Die Töpfe selbst waren für die Versuche durch eingegrabene Ziffern nummerirt, so dass jeder Irrthum ausgeschlossen blieb.

Versuch I. Je zwei Töpfe wurden jeder mit einer Platte unserer acht Bleisorten und 200 resp. 250 C.-C. Essigsprit von $7\frac{1}{2}$ pCt. eingesetzt und 9 Wochen lang sich selber überlassen. Beim Oeffnen der Beete waren die Bleiplatten nur theilweise oxydirt. Die beiden Töpfe von No. 1, besonders aber von No. 8 zeigten namentlich an der inneren Seite ihrer Platten eigenthümliche rothe Stellen, auf deren Natur wir noch zurückkommen werden. Im Uebrigen war an dem erzeugten Bleiweiss keine bemerkenswerthe Färbung wahrzunehmen.

Versuch IIa. Je ein Topf, mit 700 C.-C. Essig von 6 pCt. und einer Platte Blei beschickt, wurde in der Ecke eines Kellers 11 Wochen lang in Mist und Lohe gebettet, in welche zwei kleine Röhrcchen mit frisch bereitetem Wasserstoffschwefel eingesetzt waren, um die Platten während ihrer Oxydation einer langsamen Einwirkung von Schwefelwasserstoff auszusetzen.

Die Platten waren ausgezeichnet corrodirt, das Bleiweiss war, zumal an den dem Schwefelwasserstoff am meisten ausgesetzten Stellen mehr oder minder grau gefärbt, jedoch ohne jeglichen Stich ins Röthliche.

Versuch IIb. Je eine Platte von den 6 uns aus Mechernich zugesandten Bleiprobe *a* bis *f* wurden ebenfalls 11 Wochen auf gewöhnliche Weise in Lohe gebettet.

Die Platten waren sämmtlich stark angegriffen, das Bleiweiss zeigte aber alle Uebergänge von Grüngrau bis rein Weiss. Das Bleiweiss aus dem Werkblei *a* liess deutlich Grünspan erkennen, dasjenige des Handelsbleies *f* dagegen war von tadelloser Schönheit.

Versuch III. a) Je ein Topf mit 300 C.-C. destillirten Holzessigs von 7,2 pCt. Essigsäure und einer Platte.

β) Je ein Topf mit 400 C.-C. Essigsprit und zwei Platten.

γ) Je ein Topf mit 300 C.-C. Essigsprit und einer Platte.

δ) Je ein Topf mit 25 Grm. reiner Essigsäure, 125 Grm. Wasser und einer Platte

wurden zusammen 13 Wochen lang eingesetzt.

Die mit Holzessig beschickten Töpfe zeigten nach Beendigung des Versuchs die Platten nur wenig verändert; das Empyreuma des Essigs hatte das Blei förmlich vor der Oxydation geschützt. Sämmtliche übrigen Platten waren recht gut oxydirt und hatten rein weisses

Bleiweiss geliefert, besonders die der Reihe δ , welche mit reiner Essigsäure angesetzt waren.

Versuch IV. α) Je zwei Töpfe von rein cylindrischer Form, aussen und innen glasirt und mit passendem Thondeckel versehen wurden mit 300 Grm. Essigsprit von 8 pCt. resp. 200 Grm. verdünnter Holzessigsäure von 11 pCt. nebst je einer Platte 1 bis 8 beschickt.

β) Je ein Topf von der alten Form wurde mit 200 Grm. verdünnter Holzessigsäure von 11 pCt. und einer Platte beschickt.

γ) Je zwei Töpfe mit 400 Grm. Essigsprit und einer Platte, resp. 600 Grm. Essig und zwei Platten.

Sämmtliche 40 Töpfe wurden 14 Wochen lang in der Lohe gelassen.

Die Platten in den Töpfen α waren nur sehr wenig oxydirt, das gebildete Bleiweiss jedoch überall rein weiss.

Die Platten der Töpfe β waren ebenfalls mangelhaft angegriffen, hatten indess auch nur weisses Bleiweiss geliefert.

In den Töpfen γ waren die Bleie zum Theil recht gut oxydirt, doch zeigte eine ganze Reihe, welche der Rückwand zunächst gestanden hatte, die schon beim Versuch I beobachteten rothen Schichten und zwar so stark, dass das darüber liegende Bleiweiss eine rosa Färbung angenommen hatte.

Die 16 Töpfe γ hatten auf einer Bretterlage über den andern zugleich eingesetzten Töpfen gestanden und waren mit Brettern und einer dicken Loheschicht bedeckt worden. Das während des Versuches vielfach feuchte Wetter hatte dieser anliegenden Lohe ihre sonst lockere Beschaffenheit genommen und sie stark verfilzt. Die die Töpfe bedeckenden Bretter waren durch starke Pilzbildung fest mit denselben verwachsen. Offenbar hatte die hierdurch gehemmte Luftcirculation eine grosse Rolle bei den beobachteten Erscheinungen gespielt.

Bei näherer Besichtigung der rothgefärbten Platten stellte sich heraus, dass die Färbung besonders auf der Innenseite der Platten zu bemerken war. Das Blei war zunächst mit einer siegelrothen, leicht abblätternen Schicht bedeckt, welche nicht selten in einen dünnen gelben Ueberzug anlief. Darauf legte sich dann das mehr oder minder rosa gefärbte Bleiweiss.

Die fünf Versuchsreihen lehren nun Folgendes. Der Gehalt an fremden Metallen in den Handelsbleien, namentlich, wie erst kürzlich behauptet worden ist, der Gehalt an Silber, übt auf die Farbe des Bleiweisses keinen Einfluss, natürlich in der Voraussetzung, dass diese Verunreinigungen sich innerhalb der üblichen Grenzen halten. Auch Hampe hat bereits in seiner oben erwähnten Abhandlung, die Ansicht, dass die fremden Metalle des Bleies die Ursache der rothen

Färbung des Bleiweisses seien, ausführlich zu widerlegen gesucht. Der Silbergehalt in dem Blei No. 5 überschreitet bei weitem den Maximalgehalt der jetzigen Handelsbleie an Silber, nichtsdestoweniger zeigte das daraus gewonnene Bleiweiß keine besonderen Eigenschaften. Auch der Kupfergehalt, der grade bei No. 5 ebenfalls bedeutend ist, kann nicht als irgendwie nachtheilig angesehen werden. Noch viel weniger darf man, wie auch wohl geschehen ist, dem Eisen die Schuld geben. Die in den Bleien gefundenen Eisenmengen sind unerheblich, und es ist noch sehr die Frage, ob sie nicht theilweise aus den grossen zur Analyse angewandten Wasser- und Säuremengen stammen, deren auch noch so geringe Verunreinigung mit Eisen sich schliesslich in dem Untersuchungsmaterial concentrirt. Dass auch der Schwefel unschädlich ist, beweisen die Versuchsreihen IIa und IIb. Wir selbst haben eine Zeitlang geglaubt, die als Bleioxysulfid bekannte rothe Verbindung sei das Färbende in dem rothen Bleiweiss. Verleitet wurden wir zu dieser Annahme, wie schon oben angedeutet, dadurch, dass in dem, bei der Lösung des rothen Bleiweisses erhaltenen schwarzen Rückstand sich Schwefel nachweisen liess. Die schwefelreichsten Bleie No. 4 und 5 zeigten aber in dem Versuche IIa, dass auch sie reines Bleiweiss zu liefern im Stande sind. Die Versuche IIa und IIb thun also dar, dass weder der von aussen zugeführte Schwefel noch der bereits in den Bleien enthaltene, eine rothe Färbung bedingt.

Auch die Verschiedenheit der Essige scheint uns nicht von Bedeutung. Unsere Versuche haben allerdings ergeben, dass der gewöhnliche, einmal destillirte Holzessig ein sehr schlechtes Material für die Bleiweissfabrikation darstellt, und dass ein starker reiner Branntweinessig von 8 bis 10 pCt. bei weitem die günstigsten Resultate liefert; irgend einen Einfluss auf die Färbung hat jedoch keiner der angewandten Essige geübt.

Es bleibt somit nur noch übrig, die rothe Färbung einem mangelhaften Process zuzuschreiben, und die weiteren Auführungen werden zeigen, dass dies in der That das Richtige ist.

Schon in dem Versuch I beobachteten wir an einzelnen Platten eine deutlich ziegelrothe Schicht, welche leicht von dem darunterliegenden metallischen Blei abblätterte. In dem damaligen Stadium der Untersuchung hielten wir den Schwefel für die Ursache dieser Erscheinung und mochten diese Ansicht selbst dann noch nicht ganz aufgeben, als sich herausstellte, dass grössere Mengen von Schwefel in der rothen Verbindung nicht nachzuweisen waren. Als wir nun in der Versuchsreihe IIa an denselben Bleien, welche die Rothfärbung gezeigt hatten, nicht die geringste Färbung wahrnahmen und ohne Ausnahme Bleiweiss von guter Beschaffenheit erhielten, als endlich

auch die folgende Versuchsreihe das Irrige unserer Meinung bewies, mussten wir schon nach anderen Ursachen forschen und waren nicht wenig erfreut, in dem Versuch IV ein überzeugendes Resultat zu gewinnen. Hier wurden die rothen Schichten in verstärktem Grade beobachtet und es war nicht mehr zu zweifeln, dass ihre Entstehung dem Process selbst zuzuschreiben sei und dass wir es mit einer fremde Metalle anschliessenden Bleiverbindung zu thun hatten. Obwohl es von vornherein unwahrscheinlich war, dass hier eine höhere Sauerstoffverbindung des Bleies vorläge, so hielten wir es doch für nöthig, da die Aehnlichkeit des rothen Körpers mit Mennige eine zu grosse war, vergleichende Versuche anzustellen. Mit Salpetersäure übergossen färbt sich die Mennige wie bekannt, schwarzbraun, indem sich das Bleioxyd derselben unter Hinterlassung von braunem Bleihyperoxyd auflöst. Unsere Verbindung entwickelt zunächst Kohlensäure, aus beigemischtem Carbonat stammend, dann löst sie sich, besonders bei gelindem Erwärmen langsam zu einer klaren Flüssigkeit. In der Lösung ist nichts als Bleinitrat enthalten. Rauchende Salzsäure entwickelt aus Mennige Chlor unter Abscheidung von Chlorblei; während die neue Verbindung sich ohne Chlorentwicklung ebenfalls in Chlorblei umwandelt; ebensowenig wie Chlor, wurde aber die geringste Spur Schwefelwasserstoff dabei frei. Chamaeleonlösung übt auf Mennige keine Wirkung, wird aber von dem rothen Körper sofort entfärbt. Wir wollen bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass das Bleiweiss, in welchem die rothen Schichten vorkamen, mit Wasser ausgezogen basisches Bleiacetat in Lösung gab, welches ebenfalls Chamaeleon entfärbt. Gutes Bleiweiss gab diese Bleiverbindung nicht in merklicher Menge an Wasser ab, so dass der Anzug auf Chamaeleon sogut wie nicht reagirte. Wird Mennige auf Platinblech mässig erhitzt, so färbt sie sich dunkel, nimmt aber beim Erkalten ihre frühere Farbe wieder an. Verfährt man dagegen mit der neuen Verbindung ebenso, so kommt ein Punkt, wo dieselbe plötzlich zu Bleioxyd verglimmt. Letzteres Verhalten führte uns zur richtigen Erkenntniss des Körpers. Das nach dem Verfahren von Dulong durch Erhitzen des oxalsauren Bleies dargestellte Suboxyd zeigt nämlich genau dasselbe Verhalten. Wir stellten diese Verbindung frisch dar und vermochten sowohl die Entfärbung der Chamaeleonlösung als auch das Verglimmen beim mässigen Erhitzen herbeizuführen. Es bleibt in der That kein Zweifel, dass wir es mit einem Körper zu thun haben, welcher dem Bleisuboxyd sehr nahe steht. Die fragliche Substanz entspricht offenbar einer ähnlichen Verbindung des Bleisuboxyds mit dem Bleioxyd, wie die bereits bekannte Verbindung des Bleihyperoxyds mit dem Bleioxyd, die Mennige. Das Gelb des Bleioxyds und das Braun des Hyperoxyds oder des Suboxyds geben in molekularer Mischung Roth. Diese verschiedentlich beobachteten Er-

scheinungen sind erst kürzlich von Stein *) in geistreicher Weise interpretirt und wir können zum Belag unserer Ansicht nur auf seinen interessanten Aufsatz „zur Theorie der Körperfarben“ verweisen.

Die Entstehung einer solchen Verbindung ist unschwer zu erklären. Ein schlechter Gährprozess, wie er in den Bleibeeten durch mangelhaften Luftzutritt leicht stattfinden kann, hindert die völlige Oxydation des Bleies und das Suboxyd mengt sich in stärkerem oder geringerem Grade dem erzeugten Carbonat bei, welches dadurch mehr oder minder rosa gefärbt erscheint. Es ist daher nicht unmöglich, das unter Umstände die Folgen eines solchen Fehlers vorübergehend sind und dass die rothe Verbindung sich im Laufe der Oxydation wieder in Bleioxyd und Bleicarbonat umsetzt. Die auf der Oberfläche des Bleis beobachteten gelben Schichten, die nichts anderes als Bleioxyd sind, deuten diese Möglichkeit genügend an.

Es bleibt nur noch übrig, festzustellen, ob die Rothfärbung des Bleiweisses, auf die man eigentlich erst in neuerer Zeit aufmerksam geworden ist, unter allen Umständen ihren Ursprung einem schlecht geleiteten Process verdanke. Das uns zu Gebote stehende rothe Bleiweiss, welches in Logen bereitet sein soll, unterscheidet sich von dem durch uns dargestellten dadurch, dass es mehr seiner ganzen Masse nach gefärbt ist. Der Bruch zeigt allerdings auch eine dem metallischen Blei nächstliegende stärker gefärbte Schicht, worauf erst eine schwach rosafarbene folgt; das Bleiweiss ist aber viel derberer Consistenz und daher selbst die auf dem Blei liegende Schicht zu carbonathaltig, als dass man damit noch die Verwandtschaft mit Bleisuboxyd überzeugend nachweisen könnte. Wir vermochten nur mit dem fein geschlämmten und mit Wasser erschöpften Carbonat eine schwache Reduction von Chamaeleonlösung herbeizuführen. Es scheint demnach auch hier die Anwesenheit von Bleisuboxyd angedeutet. Dafür, dass die fremden Metalle nicht an der Färbung betheiligt sind, dürfte noch folgender Versuch als Beweis gelten. Das fragliche rothe Bleiweiss wurde durch gelindes Glühen in Oxyd verwandelt; es wurde ferner eine gleiche Menge des Bleiweisses in Essigsäure gelöst und mit dem Oxyd digerirt. Die so erhaltene Bleisubacetatlösung gab beim Ausfällen mit Kohlensäure ein ganz weisses Bleiweiss.

Ist auch bei diesem Bleiweiss die oben erwähnte Bildung von Bleisuboxyd und Bleioxyd das Rothfärbende, so ist offenbar die Ursache davon in einem mangelhaften Process zu suchen. Dem steht freilich die Angabe des Fabrikanten entgegen, welcher aus dem fraglichen Blei immer rothes Bleiweiss erhalten zu haben angiebt, während er aus einer andern, zugleich und unter denselben Bedingungen eingesetzten Bleisorte stets gutes und rein weisses Bleiweiss erzeugte.

*) Journ. f. pract. Chemie 1871. Bd. IV. 276.

Dieser Widerspruch mit den Ergebnissen unserer Versuche wird sich jedoch ebenfalls lösen lassen, wenn es uns einmal gelingt, bei erneutem Auftreten von rothem Bleiweiss von einem solchen Blei und dem daraus gebildeten Produkt grössere Mengen, als uns bisher zur Verfügung standen, in die Hände zu bekommen.

Berlin, den 25. April 1872.

144. T. E Thorpe und John Young; Ueber die vereinigte Wirkung von Wärme und Druck auf die Paraffine.

(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer am 9. März 1871 vor der *Royal Society* gelesenen vorläufigen Mittheilung haben wir die vereinigte Wirkung von Wärme und Druck auf die festen Paraffine beschrieben. Wir haben gezeigt, dass diese Körper, in geschlossenen Gefässen einer hohen Temperatur ausgesetzt, unter Entwicklung von nur wenig Gas sich nahezu vollständig in Kohlenwasserstoffe verwandeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben. Diese Umwandlung kann leicht in kleinem Maassstabe bewirkt werden. Einige Gramm gewöhnlichen Paraffins werden in eine starke, V förmig gebogene Verbrennungsröhre eingeschmolzen; die Röhre ist mit Drahtgeflecht wohl umgeben und der das Paraffin enthaltende Schenkel in einem Gasverbrennungssofen seiner ganzen Länge nach mässig erhitzt. Wenn die Wärme geeignet regulirt wird, so destillirt das Paraffin rasch über und erstarrt in dem kalten Theil der Röhre. Die Gasflammen werden nun niedergeschraubt, die Röhre umgedreht und das Paraffin von Neuem destillirt. Nach wenigen Wiederholungen dieses Processes gewinnt das Paraffin Butterconsistenz und die Wärme der Hand genügt, es zu verflüssigen, und nach etwa einem Dutzend Destillationen bleibt der grössere Theil der Substanz beständig flüssig. Es scheint unerlässlich zu sein, das Paraffin auf diese Weise übersudestilliren und zu verdichten; durch blosses Erhitzen in der Röhre und Zurückfliessenlassen der verdichteten Dämpfe wird die Umwandlung in flüssige Produkte niemals erreicht. Auch scheinen nur die Paraffine vom höchsten Siedepunkt, welche unter gewöhnlichen Umständen fest sind, eine solche Umsetzung zu erfahren. Die Schnelligkeit, mit welcher die Verwandlung in flüssige Kohlenwasserstoffe vor sich geht, ist dem Anscheine nach abhängig von der complicirteren Zusammensetzung. Wir haben die Grenzen, innerhalb welcher Zersetzung stattfindet, nicht mit Bestimmtheit festgestellt, aber wir haben gefunden, dass eine Mischung von Paraffinen und Olefinen, welche bei etwa 255° siedet, in einer zuge-